

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/46275 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 3/03

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14062

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Dezember 2001 (01.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 61 483.3 8. Dezember 2000 (08.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE];  
Bakerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Ulrich [DE/DE]; Deutzer Str. 44, 41468 Neuss (DE).  
SCHROERS, Otto [DE/DE]; Dohrhofweg 1, 47803 Krefeld (DE).  
WOEBEL, Wolfgang [DE/DE]; Lindenstr. 9, 47877 Willich (DE).

(74) Anwalt: KUTZENBERGER, Helga; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, 50668 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF WATER-IN-WATER POLYMER DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSER-IN-WASSER-POLYMERDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a water-in-water polymer dispersion, comprising polymer A and at least one polymer dispersing agent B, whereby monomers, distributed in an aqueous phase containing the water-soluble dispersion agent B, optionally with addition of a water-soluble salt, undergo a radical polymerisation. After said polymerisation a water-soluble acid is added to the water-soluble or water-absorbent polymer A, obtained as above, whereby the acid is added in amounts of 0.1-5 wt. % and the salt in amounts up to a maximum of 3.0 wt. %, each relative to the total dispersion, and the combined amount of acid and salt is a maximum of 5 wt. % relative to the total dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser Polymerdispersion enthaltend Polymerisat A und wenigstens ein polymeres Dispergiemittel B, gemäß dem Monomere, die in einer wässrigen Phase enthaltend das wasserlösliche Dispergiemittel B verteilt sind, ggf. Unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation zu dem so erhaltenen wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisat A eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, wobei die Säure in Mengen von 0,1-5 Gew.% und das Salz in Mengen bis maximal 3,0 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden und die Gesamtmenge Salz und Säure maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, beträgt.

WO 02/46275 A1

## Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen enthaltend ein feinverteiltes, wasserlösliches oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wäßrige Phase enthaltend ein polymeres Dispergiermittel B, die dadurch erhältlichen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen und deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen.

Die Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen wird im Stande der Technik wiederholt beschrieben. Dabei wird im wesentlichen angestrebt, besser handhabbare Wasser-in-Wasser-Dispersionen zu erhalten. So ist aus der internationalen Anmeldung WO 98/14405 bekannt, daß durch Zugabe einer Mischung aus einem kosmotropen und einem chaotropen bzw. einem anionischen, organischen Salz bei der Herstellung der dispergierten Polymerkomponente die Viskosität der Wasser-in-Wasser-Dispersionen gesenkt werden kann.

In der internationalen Anmeldung WO 98/31748 werden Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, die stabil und trotz eines relativ hohen Anteils an dispergierten Polymeren gießbar sind, sofern bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen ein wasserlösliches, anorganisches Salz in Mengen von wenigstens 10 Gew.% vor der Polymerisation der dispergierten Monomerlösung zugegeben wird. Solche hohen Salzmen gen sind für einige Einsatzzwecke der Wasser-in-Wasser-Dispersionen nicht akzeptabel.

In der internationalen Anmeldung WO 98/31749 werden Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, die gießbar bleiben und keine irreversible Agglomeration bei Lagerung zeigen, sofern die Wasser-in-Wasser-Dispersionen bereits nach ihrer Herstellung aufgrund ihrer niedrigen Viskosität gießbar sind. Gemäß der Lehre dieser internationalen Anmeldung wird dies erreicht, indem man dem Dispersionsmedium, in dem die zu polymerisierende Monomerlösung vorliegt, eine Polyhydroxyverbindung hinzufügt. Die erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersionen, die ggf. auch Salze enthalten können, müssen aber bei weiterer Verdünnung über ein bestimmtes Maß hinaus verdünnt werden, da sonst bei der Verdünnung ein

unerwünscht hoher Anstieg der Brookfield-Viskosität gegenüber der noch nicht verdünnten Wasser-in-Wasser-Dispersion auftritt. Dies ist aber für die Anwendung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen nachteilig.

In der europäischen Anmeldung EP-A-0 630 909 wird eine Herstellung von Wasser-in-Wasser-Dispersionen beschrieben, nach der der zu polymerisierenden, dispergierten Monomerlösung ein polyvalentes, anionisches Salz zur Viskositätsregelung in Mengen von mindestens 15 Gew.% zugesetzt wird. Weiteres Salz wird zusätzlich zur Verringerung der Viskosität der erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersion zugegeben. Auch hier führt die hohe Salzmenge dazu, daß die Wasser-in-Wasser-Dispersionen nicht für alle Anwendungszwecke problemlos eingesetzt werden können.

Darüber hinaus können bei den aus dem Stand der Technik bekannten Wasser-in-Wasser-Dispersionen bei längerer Lagerung, insbesondere unter extremen Bedingungen wie Temperaturen über 25°C bis zu 50°C, Veränderungen, d. h. Beeinträchtigungen der vorteilhaften Eigenschaften der Wasser-in-Wasser-Dispersionen auftreten, die beispielsweise zu verlängerten Entwässerungszeiten führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen erhalten werden, die auch nach einer Lagerung unter extremen Bedingungen, wie Temperaturen über 25°C bis zu 50°C, praktisch unveränderte Gebrauchseigenschaften aufweisen.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch Bereitstellung von einem Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser Polymerdispersion enthaltend ein wasserlösliches und/ oder wasserquellbares Polymerisat A und polymeres, wasserlösliches Dispergiermittel B, gemäß dem die Monomeren, die in einer wäßrigen Phase enthaltend das wasserlösliche Dispergiermittel B verteilt sind, ggf. unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation der so erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersion eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Säure in Mengen von 0,1 – 5 Gew.%, das Salz in

Mengen bis maximal 3 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, und die Säure und das Salz insgesamt in Mengen von maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden.

Vorzugsweise wird die Säure in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt.

Sofern ein Salz bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion zum Einsatz kommt, wird dieses Salz vorzugsweise in Mengen bis maximal 2,0 Gew.%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt. Dabei sollen die Mengen an zugesetzter wasserlöslicher Säure und dem ggf. zugesetzten wasserlöslichen Salz vorzugsweise maximal 3,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, betragen.

Als Säure-Zusatz zu den erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen können wasserlösliche organische Säuren und/oder anorganische Säuren verwendet werden. Als organische wasserlösliche Säuren eignen sich insbesondere organische Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, vorzugsweise aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, ganz besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure. Als anorganische Säuren eignen sich wasserlösliche Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. Ganz besonders bevorzugt wird Zitronensäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure eingesetzt.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren werden die Monomeren, vorzugsweise als wässrige Monomerlösung, in einer wässrigen Phase fein verteilt, die wenigstens ein polymeres Dispergiermittel B enthält. Diese polymeren Dispergiermittel sind relativ niedermolekular und weisen vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht  $M_w$  von maximal  $2,0 \times 10^6$ , vorzugsweise von

50 000 bis  $1,2 \times 10^6$  g / mol, gemessen nach der GPC-Methode (Gelpermeationschromatographie mit 1,5%iger Ameisensäure als Elutionsmittel gegen Pullulan-Standards), auf.

Diese polymeren Dispergiermittel weisen wenigstens eine der funktionellen Gruppen ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imido-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammonium-Gruppen auf.

Beispielhaft sind hierfür Cellulosederivate, Polyvinylacetate, Stärke, Stärkederivate, Dextrane, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridine, Polyethylenimine, Polyamine, Polyvinylimidazole, Polyvinylsuccinimide, Polyvinyl-2-methylsuccinimide, Polyvinyl-1,3-oxazolidone-2, Polyvinyl-2-methylimidazoline und/oder deren jeweilige Copolymerisate mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureamid-Verbindungen, zu erwähnen.

Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel B kationische Polymerisate eingesetzt, die aus wenigstens 30 Gew%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.%, besonders bevorzugt 100 Gew.%, kationischen Monomereinheiten aufgebaut sind, die sich von kationischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten, wie z. B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat oder -acrylamid mit 1 bis 3 C-Atome in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen und protoniert oder quaterniert zu Ammoniumsalzen, vorzugsweise mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalze von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat. Ganz besonders bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren Polydiallyldimethylammoniumchlorid als polymeres Dispergiermittel B eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren wird das wasserlösliche, polymere Dispergiermittel B zusammen mit einem wasserlöslichen polyfunktionellen Alkohol und/oder dessen Umsetzungsprodukt mit Fettaminen eingesetzt. Dabei eignen sich insbesondere Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Blockcopolymere von Propylen/Ethylenoxid,

mit Molekulargewichten von 50 bis 50 000, vorzugsweise 1 500 bis 30 000, niedermolekulare polyfunktionelle Alkohole wie Glycerin, Ethylenglyköl, Propylenglykol, Pentaerythrit und/oder Sorbitol als polyfunktionelle wasserlösliche Alkohole und/oder deren Umsetzungsprodukten mit Fettaminen mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> im Alkyl- oder Alkylrest.

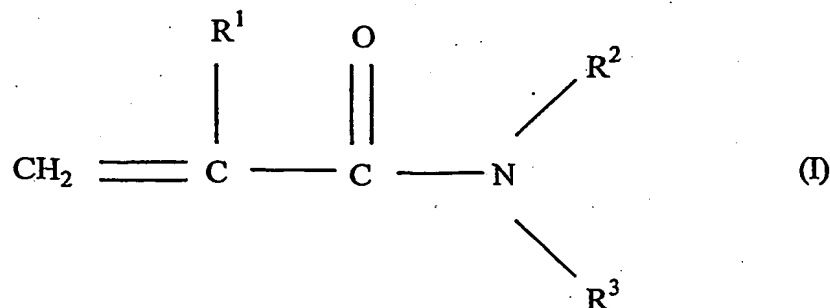
Die wässrige Phase, in der die Monomeren, vorzugsweise als wässrige Lösung, verteilt werden, muß genügend wasserlösliches polymeres Dispergiemittel B und ggf. polyfunktionellen Alkohol und/oder das genannte Umsetzungsprodukt enthalten, damit das sich während der Polymerisation bildende Polymerisat A verteilt bleibt, ein unkontrolliertes Wachsen der Polymerteilchen und/oder ein Agglomerieren der sich bildenden Polymerteilchen verhindert wird. Vorzugsweise wird das polymere Dispergiemittel B und die ggf. vorhandene weiteren Dispersionsmittelkomponenten in Mengen von 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, eingesetzt.

Bei Mitverwendung weiterer wasserlöslicher Dispersionsmittelkomponenten mit dem polymeren Dispergiemittel B sollte ein Gewichtsverhältnis des polymeren Dispergiemittels B zu diesen Komponenten von 1:0,01 bis 0,5, vorzugsweise 1:0,01 bis 0,3 eingehalten werden.

Die Monomeren, die in der das polymere Dispergiemittel B enthaltenen wässrigen Phase verteilt, vorzugsweise fein und homogen verteilt vorliegen, umfassen nichtionische, kationische und/oder amphiphile ethylenisch ungesättigte Monomere, wobei deren ggf. vorhandener Anteil an wasserunlöslichen Monomeren so gewählt wird, daß die Wasserlöslichkeit bzw. die Wasserquellbarkeit des nach der Polymerisation erhaltenen Polymerisats A nicht beeinträchtigt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate A sind hochmolekulare, aber dennoch wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymerisate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht  $M_w$ , gemessen nach der GPC-Methode, von  $> 1,0 \times 10^6$  g/mol, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats A immer größer als das des polymeren Dispergiemittels B ist.

Als nichtionische Monomere können zur Herstellung der Polymerisate A Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



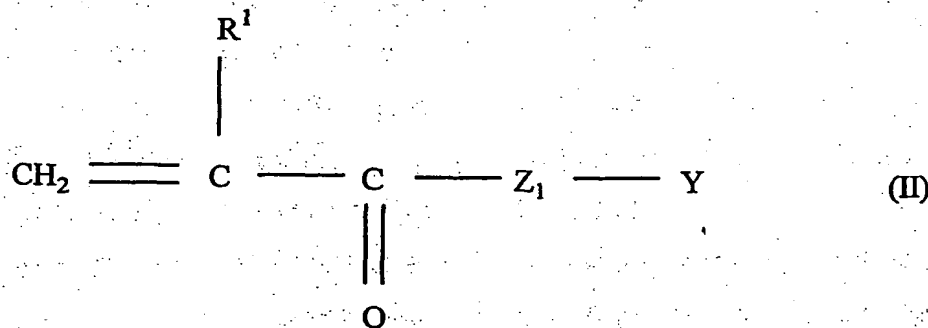
in der

$\text{R}^1$  für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und  
 $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ,unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für einen Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Rest mit 1 bis 5 C-Atomen

stehen,

eingesetzt werden. Vorzugsweise werden (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid oder N,N-substituierte (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid oder N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, ganz besonders bevorzugt Acrylamid, eingesetzt.

Als kationische Monomere zur Herstellung der Polymerisate A eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

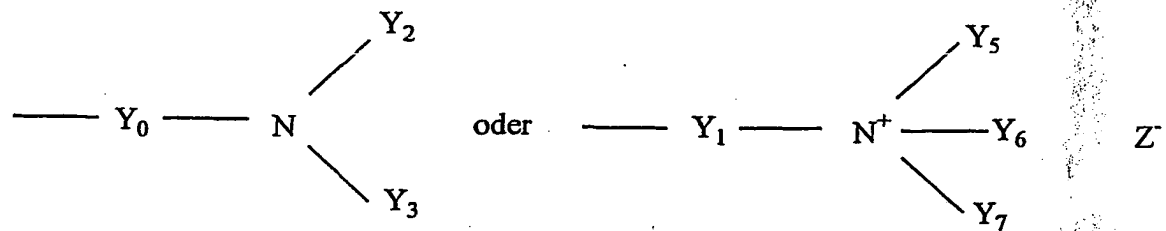


in der

$R^1$  für Wasserstoff oder einen Methylrest,

$Z_1$  für O, NH oder  $NR_4$  mit  $R_4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

$Y$  für eine der Gruppen



stehen und

wobei

$Y_0$  und  $Y_1$  für einen gegebenenfalls mit OH-Gruppen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

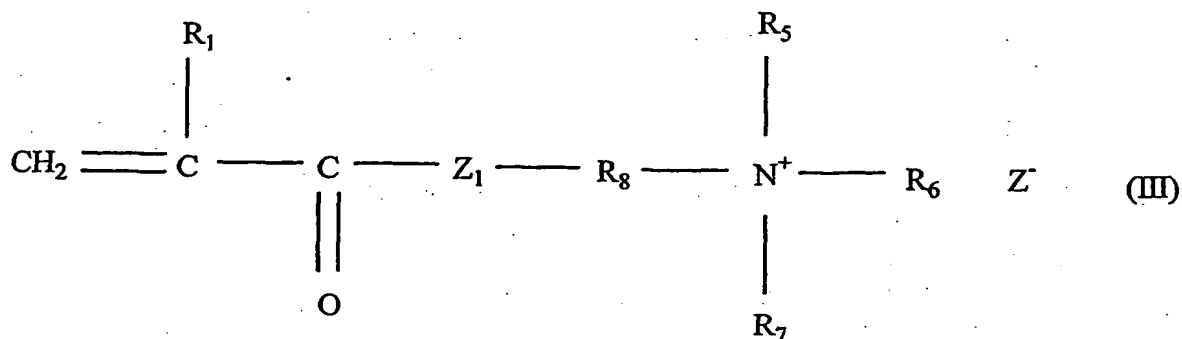
$Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7$ , unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

$Z^-$  für Halogen, Acetat,  $SO_4CH_3^-$  stehen.

Vorzugsweise sind protonierte oder quaternierte Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide mit  $C_1$  bis  $C_3$  in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen, besonders bevorzugt das mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalz von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminomethyl(meth)acrylat Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und/ oder Dimethylaminopropyl-(meth)acrylamid geeignet.



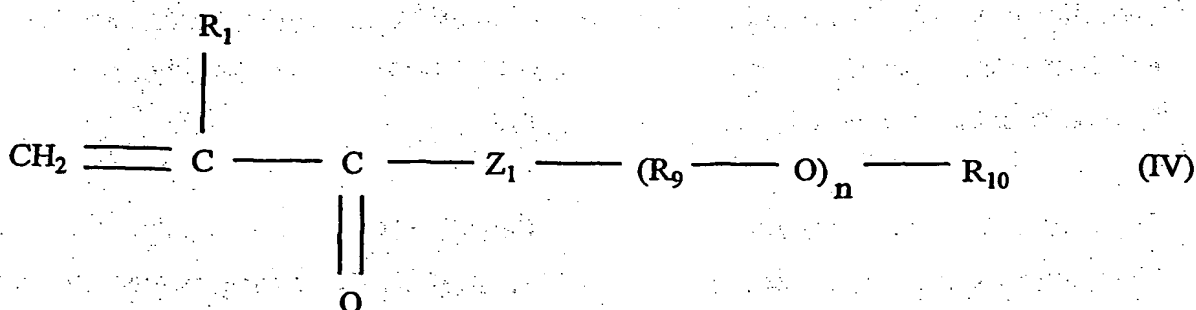
Als amphiphile Monomere eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (III) oder (IV)



wobei

- $\text{Z}_1$  für O, NH,  $\text{NR}_4$  mit  $\text{R}_4$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_1$  für Wasserstoff oder einen Methylrest,  
 $\text{R}_8$  für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  ,unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_7$  für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und  
 $\text{Z}'$  für Halogen, Pseudohalogen,  $\text{SO}_4\text{CH}_3^-$  oder Acetat

stehen oder



wobei

- $Z_1$  für O, NH,  $NR_4$  mit  $R_4$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 $R_1$  für Wasserstoff oder einen Methylrest,  
 $R_{10}$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,  
 $R_9$  für einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen  
und  
 $n$  für eine ganze Zahl von 1 und 50

stehen,

eingesetzt werden.

Vorzugsweise sind dies Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäure mit Polyethylenglykolen (10 bis 40 Ethylenoxideinheiten), die mit Fettalkohol verethert sind, bzw. die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit (Meth)acrylamid.

Vorzugsweise wird zur Herstellung des Polymerisates A eine Monomerzusammensetzung gewählt, die aus 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise aus 20 bis 80 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, kationischer Monomeren besteht. Ganz besonders bevorzugt wird zur Herstellung des Polymerisats A eine Mischung aus nichtionischen Monomeren, vorzugsweise Acrylamid und kationischen Monomeren der allgemeinen Formel II, vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und/oder Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, die quaterniert sind, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Dimethylaminoethyl(meth)acrylat mit Methylchlorid quaterniert verwendet. Bei solchen Monomerzusammensetzungen beträgt der Anteil an kationischen Monomeren vorzugsweise wenigstens 20 Gew.%.

Die Monomeren werden, bezogen auf die Gesamtlösung bzw. auf die resultierende Gesamtdispersion, in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% in der wässrigen Phase, die mindestens ein Dispergiermittel B enthält,

verteilt. Aus den Monomeren wird durch Polymerisation das hochmolekulare Polymerisat A gebildet.

Das polymere Dispergiermittel B und das Polymerisat A sind unterschiedlich, wobei der Unterschied durch physikalische Größen, wie unterschiedliche Molekulargewichte und/oder chemischen Aufbau, wie unterschiedliche Monomerzusammensetzung, gegeben sein kann.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart eines wasserlöslichen Salzes durchgeführt. Als wasserlösliches Salz können Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt werden. Solche Salze können Salze einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder einer Mineralsäure sein. Vorzugsweise sind die wasserlöslichen Salze Salze einer aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Polycarbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise der Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Benzoesäure oder Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure. Ganz besonders bevorzugt kommen als wasserlösliche Salze Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat zum Einsatz.

Die Zugabe des Salzes zu dem System kann vor der Polymerisation, während der Polymerisation oder nach der Polymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Zugabe des Salzes vor der Polymerisation der Monomeren.

Nach der Polymerisation wird der Wasser-in-Wasser Polymerdispersion eine wasserlösliche Säure in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,3 bis 2,0 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise unter Rühren. Geeignete wasserlösliche Säuren sind organische Säuren und/oder anorganische Säuren, vorzugsweise organische Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren oder Mineralsäuren.

Als organische Säuren eignen sich vorzugsweise Carbonsäuren, wie aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoessäure, besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoessäure, und als anorganische Säuren Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoessäure.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kontinuierliche wässrige Phase durch Auflösen oder Verdünnen des polymeren Dispergiermittels B, ggf. polyfunktionellem Alkohol und/oder einem entsprechenden Umsetzungsprodukt mit Fettaminen in Wasser und durch Verteilen der Monomeren bzw. deren wässrige Lösung nach bekannten Verteilungsmethoden, vorzugsweise durch Rühren, hergestellt.

Die Monomeren des Polymerisats A können als solche direkt in die kontinuierliche wässrige Phase eingebracht werden oder vorzugsweise als wässrige Monomerlösung.

Die Monomerlösung enthält im allgemeinen 5 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtlösung, Monomere und der restliche Anteil ist Wasser mit darin ggf. enthaltenen Hilfsstoffen, wie Chelatbildner. Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren, sogenannte Polymerisationsinitiatoren verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren Azoverbindungen, wie z. B. 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder vorzugsweise Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, ggf. in Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. einem Amin oder Natriumsulfit, eingesetzt. Die Initiatormenge, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, liegt im allgemeinen bei  $10^{-3}$  bis 1 Gew.%, vorzugsweise  $10^{-2}$  bis 0,1 Gew.%. Die Initiatoren können zu Beginn der Polymerisation vollständig oder auch nur teilweise mit einer anschließenden Dosierung der Restmenge über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Ebenso können die Monomeren oder die Monomerlösung vollständig oder teilweise am Beginn der Polymerisation im Dispergiermittel B verteilt werden, wobei

der Rest der Monomeren oder der Monomerenlösung in dosierten Teilmengen oder als kontinuierlicher Zulauf unter Verteilung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben wird. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Herstellung der Wasser-in-Wasser Dispersionen gemäß Verfahren der EP-A-0 664 302 durchzuführen, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Im wesentlichen wird bei dieser Verfahrensweise Wasser während der Polymerisation abgezogen und ggf. polymeres Dispergiermittel B zugegeben.

Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 120°C, bevorzugt 50 bis 90°C. Vorzugsweise wird die Polymerisation so durchgeführt, daß das System mit Inertgas gespült und unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoffatmosphäre, polymerisiert wird. Der Polymerisationsumsatz bzw. das Ende der Polymerisation kann in einfacher Art und Weise durch Bestimmung des Restmonomergehaltes festgestellt werden. Die Methoden hierfür sind dem Fachmann bekannt.

Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, das Reaktionsgemisch abzukühlen, bevor die Säure, vorzugsweise unter Rühren der Dispersion, zugegeben wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Wasser-in-Wasser Dispersionen im allgemeinen in kurzen Herstellungszeiten zu erzeugen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Wasser-in-Wasser Polymerdispersionen haben den unerwarteten Vorteil, daß sie nicht nur nach ihrer Herstellung, d. h. ohne nennenswerte Lagerung, ggf. nach Verdünnung mit Wasser, ausgezeichnete Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, vorzugsweise bei der Wasser- und Prozeßwasser-Aufbereitung oder Abwasserreinigung oder bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium oder Erdöl, Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder Demulgatoren bei Trennung von Öl- und/oder Fett-haltigen Wassergemischen, ausgezeichnete Verdickungsmittel, Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung und/oder Zusatzmittel für Pflanzenschutzmittel ggf. zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen oder Erosionsschutzmittel sind. Die erfindungsgemäß erhältlichen Wasser-in-Wasser Dispersionen zeigen diese hervorragende Wirksamkeit auch bei längerer Lagerung

unter Extrembedingungen, wie z. B. erhöhte Temperatur, d. h. Temperaturen über 25°C bis maximal 50°C, praktisch unverändert. Dieser Qualitätserhalt der erfindungsgemäß erhältlichen Dispersionen ist eine bisher unerfüllte Forderung der anwendenden Industrie und u. a. unverzichtbar, sofern diese Dispersionen in Regionen mit extremen klimatischen Bedingungen verbracht und eingesetzt werden sollen.

## Methoden

### 1. Bestimmung der Lösungsviskosität

Zur Bestimmung der Lösungsviskosität der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser Dispersionen wird eine 5 Gew.%ige, bezogen auf die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion, Lösung in VE-Wasser, hergestellt. Für die Messung werden 340 g der 5%igen Lösung benötigt. Hierzu wird die notwendige Menge an vollentsalztem Wasser (VEW) in einem 400 ml Becherglas vorgelegt. Anschließend wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. Die für die Herstellung der 5%igen Lösung notwendige Menge an Wasser-in-Wasser Dispersion wird mittels einer Einmalspritze in das vorgelegte, gerührte Wasser als Einmaldosis eingebracht. Die Lösung wird anschließend bei 300 Upm ( $\pm 10$  Upm) eine Stunde lang gerührt. Nach einer Standzeit von 10 Minuten wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit einer Spindel 2 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

### 2. Bestimmung der Salzviskosität

In einem 400 ml Becherglas werden 289 g vollentsalztes Wasser eingewogen. Anschließend wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. 17 g der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser Dispersion werden mittels einer Einmalspritze als Einmaldosis in das vorgelegte, gerührte Wasser eingebracht. Nachdem sich die Wasser-in-Wasser Dispersion gelöst hat, werden 34 g Natriumchlorid (technisch) eingestreut. Die Lösung wird 60 Minuten bei  $300 \pm 10$

Upm. gerührt und danach für weitere 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit Spindel 1 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

### 3. Bestimmung des Flockungswertes mittels "Stammberge"-Trübe

Nach dieser Methode wird die Sedimentationszeit bestimmt, die der geflockte Feststoff bei der Feststoff-Flüssigkeits-Trennung durch Sedimentation benötigt, um durch eine angegebene Strecke der Flüssigkeitssäule zu sedimentieren. Zur Durchführung der Methode wird auf die Veröffentlichung von J. Reuter in „Umwelt“ 1/1981/ Seite 27 – 35 verwiesen.

Für die Messung wird zunächst eine Dispersion aus folgenden Stoffen hergestellt :

Als Feststoff wird Blauton HFF-Spezial ca. 37%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > 95% unter 2  $\mu\text{m}$  (Tonwerke Braun Witterschlick / Bonn) verwendet, der in Krefelder-Leitungswasser ( oder synthetisches Leitungswasser mit 25 ° dH. ) dispergiert wird.

Dazu werden 1000 ml Leitungswasser 18 g Blauton zugesetzt.

Anschließend wird mit einem Mixer ( 10 000  $\pm$  100 Upm ) 20 Sekunden dispergiert.

Die entstandene Dispersion wird in einen genormten Prüfzylinder ( siehe Figur 1 ) bis zur oberen Messmarke gefüllt.

Der Prüfzylinder hat zwei Messmarken im Abstand von 40 mm, ist aus Plexiglas und faßt bis zur oberen Markierung 250 ml. Die Zahlenangaben in Figur 1 sind in mm.

Vorbereitung der Wasser-in-Wasser Dispersion für die Bestimmung des Flockungswertes:

Die zu prüfenden Wasser-in-Wasser Dispersionen werden entsprechend ihrem Polymergehalt (Polymerisat A und polymeres Dispergiermittel B) mit Leitungswasser auf einen Polymergehalt von 0,01 Gew.% verdünnt.

Zur Messung des Flockungswertes wird der mit der vorstehend beschriebenen Tondispersion gefüllte Prüfzylinder unter einen Fingerrührer gestellt.

Unter Rühren ( 320 Upm ) werden 2,5 ml Aluminiumsulfatlösung ( 200 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$  / Liter destilliertes Wasser ) zugesetzt und anschließend werden 5 ml der vorstehend beschriebenen 0,01 %igen Polymerlösung innerhalb von 15 Sekunden zudosiert, in weiteren 5 Sekunden wird der Rührer ausgeschaltet. Es zeigt sich nun eine Flockung ( Agglomeration ) der Blautondispersion, die schnell sedimentiert. Nachdem die Tonflocken die (1.) obere Messmarke des Prüfzylinders erreicht haben, wird die Zeitmessung gestartet. Die Zeit bis zum Erreichen der unteren (2.) Messmarke wird als Flockungswert in Sekunden bezeichnet.

Je kleiner der Flockungswert ist, umso vorteilhafter ist die Wirkung des Flockungsmittels.

#### 4. Bestimmung der Entwässerungsbeschleunigung mit dem Mahlgrad Prüfgerät nach Schopper Riegler

Die Untersuchungsmethode ist von H. Becker und D. Zerler in der Schriftenreihe der Papiermacherschule Bd. 15, 1. Aufl. 1995, S. 68 – 71, beschrieben.

Nach dieser Meßmethode wird die Entwässerungsbeschleunigung durch Zugabe von Wasser-in-Wasser Dispersionen zu definierten Papierstoffsuspensionen mit Hilfe eines Mahlgradprüfgerätes nach Schopper Riegler (Firma Haage) bestimmt.

Dazu werden Wasser-in-Wasser Dispersionen jeweils mit vollentsalztem Wasser auf einen Polymergehalt (Polymerisat A und polymeres Dispergiermittel B) von 0,01 Gew.% eingestellt. Als Entwässerungsgerät dient das angegebene Schopper Riegler Gerät, das einen 2000 ml fassenden Metallbecher mit einem Sieb an der Unterseite umfaßt, das beim Befüllen mit einem Kegel abgedichtet wird.

Die Bestimmung der Entwässerungsbeschleunigung wird an einer 1 Gew.%igen Stoff-Suspension aus Standard-Altpapier durchgeführt.

Hierzu werden 3 g atro Altpapierfasern mit Leitungswasser auf 300 g einer 1 Gew.%igen Stoff-Suspension in dem Schopper Riegler Mahlgradbecher eingestellt. Das oben beschriebene Entwässerungsbeschleunigungsmittel aus einer Wasser-in-



Wasser Dispersion wird auf eine 0,01 Gew.%iger Lösung eingestellt. Die Entwässerungsversuche werden bei 3 Polymerkonzentrationen durchgeführt, wobei jeweils von dem 0,01 Gew.%igen Entwässerungsmittel 3 ml, 6 ml bzw. 9 ml mit jeweils 200 ml Leitungswasser verdünnt und diese Lösung der Papierfaser-Suspension in den Schopper Riegler Mahlgradbecher gegeben und jeweils mit Leitungswasser auf 1 000 ml aufgefüllt werden. Der Inhalt des Bechers wird dann in die Füllkammer des unten geschlossenen Schopper Riegler Gerätes überführt und der Dichtungskegel sofort entarretiert. Es wird die Zeit gemessen, die benötigt wird, um von der 1 000 ml Papierfaser-Suspension nach der Öffnung der Kegeldichtung eine Filtrationsmenge von 700 ml abzufiltrieren. Dazu wird das Filtrat aufgefangen und die Zeit bis zum Erreichen von 700 ml gestoppt. Diese Zeit wird als Entwässerungszeit bezeichnet.

## Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden die Lösungs- bzw. Salzviskosität, der Flockungswert und die Entwässerungswirkung nach den vorstehend angegebenen Methoden bestimmt. Unter dem Begriff Lösung wird immer eine wässrige Lösung verstanden.

### Beispiel 1

231,0 g Acrylamidlösung (50%ig), 231,1 g vollentsalztes Wasser (VEW), 43,2 g Dimethylaminoethylacrylat mit Methylchlorid quaterniert (80%ig), 9,5 g Ammoniumsulfat technisch, 0,2 g des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure (40%ig), 400 g Polydiallyldimethylammoniumchlorid (40%ig), 14,25 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 9 000 bis 12 000 und 5 g 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid werden in einem 2 l-Kolben, versehen mit Rührer, Stickstoffzuleitung und Anschluss an eine Vakuumpumpe eingebracht und unter Rühren homogen verteilt. Der Kolben wurde ca. 10 Minuten durch Anschluß an eine Vakuumpumpe entlüftet und danach die Mischung zur Entfernung des verbliebenen Sauerstoffs mit Stickstoff ca. 15 Minuten ausgeblasen. Unter Rühren bei 100 – 150 UpM wird die Mischung zur Polymerisation der Monomeren auf 35 °C erwärmt. Nachdem eine maximale Temperatur von 75 °C erreicht ist, wird 15 Minuten kurz nachgerührt. Anschließend werden 10 g Zitronensäure als feines Pulver eingestreut und durch Rühren mit der Dispersion vermischt. Nach 20 Minuten fortdauerndem Rühren wird die erhaltene Wasser-in-Wasser Dispersion auf 20 °C abgekühlt.

Die Lösungsviskosität der Wasser-in-Wasser Dispersion wurde, wie oben angegeben, mit 60 mPa · s bestimmt. Die Salzviskosität, ebenfalls wie oben angegeben, betrug 36 mPa · s.

### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde Beispiel 1 wiederholt mit dem Unterschied, dass es zu keinem Zeitpunkt Zitronensäure zugegeben wurde.

Von der so erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersion wurden deren Lösungsviskosität 5 %, wie oben angegeben, mit 52 mPa · s und deren Salzviskosität mit 32 mPa · s bestimmt.

#### Beispiel 2

231,0 g Acrylamidlösung (50%ig), 231,1 g vollentsalztes Wasser (VEW), 43,2 g Dimethylaminoethylacrylat mit Methylchlorid quaterniert (80%ig), 9,5 g Ammoniumsulfat technisch, 0,2 g des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure (40%ig), 400 g Polytrimethammoniumpropylacrylamid-chlorid (40%ig), 14,25 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 9 000 bis 12 000 und 4 g 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid werden in einem 2 l-Kolben, versehen mit Rührer, Stickstoffzuleitung und Anschluss an eine Vakuumpumpe eingebracht und unter Rühren verteilt. Der Kolben wurde ca. 10 Minuten durch Anschluß an eine Vakuumpumpe entlüftet und danach die Mischung zur Entfernung des verbliebenen Sauerstoffs mit Stickstoff ca. 15 Minuten ausgeblasen. Unter Rühren bei 100 – 150 UpM wird die Mischung zur Polymerisation der Monomeren auf 35 °C erwärmt. Nachdem eine maximale Temperatur von 76 °C erreicht ist, wird 15-Minuten nachgerührt. Anschließend werden 10 g Zitronensäure als feines Pulver eingestreut und durch Rühren mit der Dispersion vermischt. Nach 35 Minuten fortdauerndem Rühren wird die erhaltene Wasser-in-Wasser Dispersion auf 20 °C abgekühlt.

Die Lösungsviskosität der Wasser-in-Wasser Dispersion wurde, wie oben angegeben, mit 300 mPa · s bestimmt. Die Salzviskosität, ebenfalls wie oben angegeben, betrug 150 mPa · s.

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wurde Beispiel 2 wiederholt, nur dass zu keinem Zeitpunkt Zitronensäure zugesetzt wurde.

Von der so erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersion wurden deren Lösungsviskosität 5 % wie oben angegeben, mit 280 mPa · s und deren Salzviskosität, wie oben angegeben, mit 135 mPa · s bestimmt.

### Beispiel 3

In einem 2 l-Kolben, versehen mit Rührer, Stickstoffzuleitung und Anschluß an eine Vakuumpumpe werden 163,2 g vollentsalztes Wasser, 144,75 g Trimethylammoniummethacrylat-chlorid, 80 Gew.%ig, 231,0 g Acrylamid-Lösung, 50 Gew.%ig, 420,0 g Polydiallyldimethylammoniumchlorid, 40 Gew.%ig mit einer Viskosität der wässrigen Lösung im Bereich von 200 bis 400 mPas, 14,0 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 9000 bis 12000, 12,2 g Ammoniumsulfat, technisch, 0,26 g Diethylentriaminpentansäure-Natriumsalz, 40 Gew.%ig sowie 1,54 g 2,2-Azo bis (2-amidinopropan)dihydrochlorid gegeben.

Der pH-Wert der Lösung beträgt 5,0. Die Lösung wird entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise von Sauerstoff befreit und zur Polymerisation gebracht. Nach Erreichen einer maximalen Temperatur von 82 °C wird die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion, wie in Beispiel 1 angegeben, unter Rühren mit 12,85 g feinpulvriger Zitronensäure versetzt und nach fortdauerndem Rühren auf 20 °C abgekühlt. Der Polymerisatgehalt der Dispersion beträgt 39,9 Gew.%.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 730 mPas und eine Salzviskosität von 210 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 60 Tagen bei einer Temperatur von 40 °C wird eine Salzviskosität von 214 mPas ermittelt.

### Vergleichsbeispiel 3

Es wurde Beispiel 3 wiederholt, jedoch erfolgte zu keinem Zeitpunkt ein Zusatz von Zitronensäure.

Die so erhaltene Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 700 mPas und eine Salzviskosität von 190 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 60 Tagen bei einer Temperatur von 40 °C wird eine Salzviskosität von 136 mPas

ermittelt, entsprechend einer Abnahme von 28,4 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 4

In einem 2 l-Kolben versehen mit Rührer, Stickstoffzuleitung und Anschluss an eine Vakuumpumpe werden 272,6 g vollentsalztes Wasser, 66,9 g Trimethylammoniummethacrylat-chlorid, 80 Gew%ig, 321,0 g Acrylamid-Lösung, 50 Gew.%ig, 310,0 g Polytrimethylammoniumpropylacrylamid-chlorid, 40 Gew.%ig mit einer Viskosität der wässrigen Lösung im Bereich von 150 bis 300 mPas, 20,0 g Ammoniumsulfat, technisch, 2,0 g Diethylentriaminpentansäure-Natriumsalz, 5,0 Gew.%ig sowie 0,5 g 2,2-Azo bis (2-amidinopropan)dihydrochlorid gegeben.

Die Lösung wird entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise von Sauerstoff befreit, auf 40 °C erwärmt und zur Polymerisation gebracht. Nach Erreichen einer maximalen Temperatur von 86 °C wird die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion unter Rühren mit 5,0 g feinpulvriger Zitronensäure versetzt und unter fortlaufendem Rühren auf 20 °C abgekühlt. Der Polymerisatgehalt der Dispersion beträgt 33,8 Gew.%.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 564 mPas und eine Salzviskosität von 248 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 55 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 308 mPas, entsprechend einer Abnahme von 45,4 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 5

Es wird eine Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wie in Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch die Monomerenlösung 267,6 g Wasser enthält und nach der Polymerisation 10,0 g feinpulvrige Zitronensäure zugesetzt werden.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 548 mPas und eine Salzviskosität von 227 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 55 Tagen bei

einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 336 mPas, entsprechend einer Abnahme von 38,7 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 6

Es wird eine Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wie in Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch die Monomerenlösung 257,6 g Wasser enthält und nach der Polymerisation 20,0 g feinpulvrige Zitronensäure zugesetzt werden.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 572 mPas und eine Salzviskosität von 226 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 55 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 416 mPas, entsprechend einer Abnahme von 27,3 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Vergleichsbeispiel 4

Es wurde Beispiel 4 wiederholt, jedoch erfolgte zu keinem Zeitpunkt ein Zusatz von Zitronensäure.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 500 mPas und eine Salzviskosität von 208 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 55 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 5 mPas, entsprechend einer Abnahme von 99 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 7

Es wird eine Monomerenlösung, wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 % versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zu Polymerisation gebracht. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird danach in der angegebenen Weise mit 5,0 g Adipinsäure versetzt und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 708 mPas und eine Salzviskosität von 298 mPas.

Nach Lagerung der Dispersion während einer Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 464 mPas, entsprechend einer Abnahme von 34,5 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 8

Es wird eine Monomerenlösung, wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 % versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zur Polymerisation gebracht. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird danach in der angegebenen Weise mit 5,0 g Benzoesäure versetzt und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 768 mPas und eine Salzviskosität von 319 mPas.

Nach Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 532 mPas, entsprechend einer Abnahme von 30,7 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 9

Es wird eine Monomerenlösung, wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 % versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zur Polymerisation gebracht. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird danach in der angegebenen Weise mit 0,5 g Schwefelsäure 50%ig versetzt und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 716 mPas und eine Salzviskosität von 290 mPas.

Nach Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 460 mPas, entsprechend einer Abnahme von 35,8 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 10

Es wird eine Monomerenlösung, wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 % versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zur Polymerisation gebracht. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird danach in der angegebenen Weise mit 2,5 g Essigsäure versetzt und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 940 mPas und eine Salzviskosität von 395 mPas.

Nach Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 656 mPas, entsprechend einer Abnahme von 30,2 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 11

Es wird eine Monomerenlösung, wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 % versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zur Polymerisation gebracht. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird danach in der angegebenen Weise mit 5,0 g Zitronensäure versetzt und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 780 mPas und eine Salzviskosität von 341 mPas.

Nach Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 504 mPas, entsprechend einer Abnahme von 35,4 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

[ ]



## Vergleichsbeispiel 5

Es wird eine Monomerenlösung wie in Beispiel 4 angegeben, hergestellt. Die Lösung wird zusätzlich mit 2,0 g Salzsäure, 30 Gew.%, versetzt und entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 zur Polymerisation gebracht und abgekühlt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 680 mPas und eine Salzviskosität von 287 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 368 mPas, entsprechend einer Abnahme von 45,9 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

## Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 11 verfahren, wobei jedoch die Monomerenlösung anstelle von 20,0 g Ammoniumsulfat, technisch jetzt 20,0 g Natriumchlorid enthält. Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 752 mPas und eine Salzviskosität von 302 mPas.

Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 568 mPas, entsprechend einer Abnahme von 24,5 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

## Beispiel 13

Es wird wie in Beispiel 11 verfahren, wobei jedoch die Monomerenlösung anstelle von 20,0 g Ammoniumsulfat, technisch jetzt 20,0 g Natriumsulfat · 10 H<sub>2</sub>O enthält. Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 976 mPas und eine Salzviskosität von 406 mPas.

Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 45 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die ermittelte Lösungsviskosität 672 mPas,

entsprechend einer Abnahme von 31,1 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 14

In einem 2 l-Kolben versehen mit Rührer, Stickstoffzuleitung und Anschluss an eine Vakuumpumpe werden 305,5 g Vollentsalztes Wasser, 135,5 g Trimethylammoniummethacrylat-chlorid, 80 Gew.%ig, 195,2 g Acrylamid-Lösung, 50 Gew.%ig, 300,0 g Polytrimethylammoniumpropylacrylamid-chlorid, 40 Gew.%ig mit einer Viskosität der wässrigen Lösung im Bereich von 150 bis 300 mPas, 20,5 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 9000 bis 12000, 5,0 g Ammoniumsulfat, technisch und, 2,0 g Diethylentriaminpentansäure-Natriumsalz, 5,0 Gew.%ig gegeben.

Der pH-Wert der Lösung beträgt 5,0.

Die Lösung wird entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise von Sauerstoff befreit, auf 40 °C erwärmt und durch Zugabe von 1 ml einer 5 Gew.%igen wässrigen Lösung von Natriumdisulfat sowie 5 ml tertiär Butylhydroperoxid, 0,1 Gew.%ig, zur Polymerisation gebracht. Ggf. werden geringe Mengen tertiär Butylhydroperoxid nachgesetzt. Nach Erreichen einer maximalen Temperatur von 56 °C wird die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion unter Rühren mit 5,0 g feinpulvriger Zitronensäure versetzt und unter fortlaufendem Rühren auf 20 °C abgekühlt. Der Polymerisatgehalt der Dispersion beträgt 33,5 Gew.%.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 912 mPas und eine Salzviskosität von 151 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 42 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 732 mPas, entsprechend einer Abnahme von 19,7 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Beispiel 15

Es wird eine Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wie in Beispiel 14 hergestellt, wobei jedoch die Monomerenlösung 300,5 g Wasser enthält und nach der Polymerisation 10,0 g feinpulvrige Zitronensäure zugesetzt werden.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 1380 mPas und eine Salzviskosität von 225 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 42 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 1410 mPas.

#### Vergleichsbeispiel 6

Es wird das Beispiel 15 nachgestellt mit der Abweichung, dass der Zusatz von Zitronensäure nach der Polymerisation unterbleibt.

Die Dispersion besitzt eine Lösungsviskosität von 1240 mPas und eine Salzviskosität von 214 mPas. Nach einer Lagerung der Dispersion über eine Zeit von 42 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Lösungsviskosität 256 mPas, entsprechend einer Abnahme von 79,4 % bezogen auf den Wert nach Herstellung der Dispersion.

#### Anwendungsbeispiele I – VIII

Von den gemäß Beispielen 1 und 2 bzw. den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersionen wurden jeweils die Flockungswerte unmittelbar nach der Herstellung bzw. nach einer Lagerung von 20 Tagen in verschlossenen Gefäßen bei 50°C gemäß der vorstehend angegebenen Methode bestimmt.

Die entsprechenden Flockungswerte in Sekunden sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Anwendungs- beispiel	Wasser-in-Wasser Dispersion gemäß	Flockungswert (s)
I	Beispiel 1, Tag der Herstellung	12,8
II	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	12,9
III	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	12,6
IV	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C	34,6

	gelagert	
V	Beispiel 2, Tag der Herstellung	6,8
VI	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	7,2
VII	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	7,0
VIII	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	23,9

#### Anwendungsbeispiele IX A – XVI C

Die Wasser-in-Wasser Dispersionen, die nach Beispiel 1 und 2 bzw. den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten wurden, wurden als Entwässerungshilfsmittel nach ihrer Herstellung bzw. nach einer Lagerung im geschlossenen Gefäß für 20 Tage bei 50°C eingesetzt. Ihre Wirkung wurde gemäß der oben angegebenen Methode nach Schopper Riegler bestimmt.

Die entsprechenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Anwendungs- beispiel	Wasser-in-Wasser Dispersion gemäß	Entwässerungs- zeit (s)
IX A	Beispiel 1, Tag der Herstellung	98
IX B	Beispiel 1, Tag der Herstellung	79
IX C	Beispiel 1, Tag der Herstellung	61
X A	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	99
X B	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	77
X C	Beispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	60
XI A	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	96
XI B	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	80
XI C	Vergleichsbeispiel 1, Tag der Herstellung	61
XII A	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	122
XII B	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	118
XII C	Vergleichsbeispiel 1, nach 20 Tagen bei 50°C	90

	gelagert	
XIII A	Beispiel 2, Tag der Herstellung	82
XIII B	Beispiel 2, Tag der Herstellung	60
XIII C	Beispiel 2, Tag der Herstellung	50
XIV A	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	84
XIV B	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	60
XIV C	Beispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	50
XV A	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	83
XV B	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	61
XV C	Vergleichsbeispiel 2, Tag der Herstellung	51
XVI A	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	101
XVI B	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	82
XVI C	Vergleichsbeispiel 2, nach 20 Tagen bei 50°C gelagert	66

A, B, C steht für 0,01 Gew.%, 0,02 Gew.% bzw. 0,03 Gew.% Entwässerungshilfsmittel auf atro Stoff.

Anwendung der Wasser-in-Wasser Dispersionen erhalten gemäß Beispielen 3 bis 15 bzw. den Vergleichsbeispielen 3 bis 6.

Wie in Tabelle III angegeben, wurde von dieser Wasser-in-Wasser Dispersion jeweils der Flockungswert (FW) unmittelbar nach der Herstellung bzw. nach einer Lagerung von 20 Tagen im geschlossenen Gefäß bei 25°C (RT) bzw. bei 50°C nach vorstehend angegebener Methode bestimmt. Nach der angegebenen Lagerung wurde auch die Entwässerungswirkung nach der oben angegebenen Methode bestimmt.

Tabelle III

Lagerung nach Tagen																		
Bsp. Nr.	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	pH-Wert 5% in VEWE	Temp. [°C]	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	Papierstoff-			Temp. [°C]	Tage	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	pH-Wert 5% in VEWE	Viskositäts- abnahme ** [%]
									entwässerung *									
									0,05% [sec.]	0,10% [sec.]	0,20% [sec.]							
3	210	730	4,8	3,0	RT	232	1040	6,6	69	46	30	RT	ca. 60	225	854	6,4	3,1	1,9
					40°C	222	1072	6,5	70	47	30	40°C	ca. 60	214	808	6,5	3,1	
V 3	190	700	5,7	4,5	RT	196	704	7,4	71,5	49	32	RT	ca. 60	192	688	7,4	4,4	-28,4
					40°C	155	532	7,4	73	49,5	33,5	40°C	ca. 60	136	456	8,0	4,4	
4	248	564	7,3	3,7	RT	204	520	7,6	71	46	27,5	RT	ca. 60	220	538	7,6	3,6	-45,4
					50°C	199	432	7,5	71	50	29	50°C	ca. 60	184	308	8,4	3,8	
V 4	208	500	8,2	4,9	RT	187	436	10,2	62,5	38	28	RT	ca. 55	174	360	12,4	4,8	-99
					50°C	77	76	19,0	75	52	38	50°C	ca. 55	1	5	>60	4,6	
5	227	548	7	3,3	RT	214	520	6,8	74	46	30,5	RT	ca. 55	217	520	7,2	3,2	-38,7
					50°C	206	452	8,2	75	49,5	31,5	50°C	ca. 55	200	338	7,9	3,5	
V 5	287	680	6,3	3,6	RT	270	636	7,0	66	43,5	26	RT	ca. 55	257	640	6,7	3,5	-45,9
					50°C	237	492	7,4	70	45	28	50°C	ca. 55	228	368	7,0	3,8	
6	226	572	6,7	3,1	RT	226	648	7,0	70	49	29	RT	ca. 55	225	552	7,0	3,1	-27,3
					60°C	228	488	7,0	72	52	31	50°C	ca. 55	214	416	7,2	3,3	
V 6	214	1240	8,5	4,2	RT	198	1150	9,4	75	51	29	RT	ca. 42	170	1110	12,2	4,3	-79,4
					50°C	105	495	16,4	86	59	35	50°C	ca. 42	62	256	22,0	4,2	
7	298	708	5,8	3,6	RT	323	732	6,6	71	44	23	RT	ca. 50	287	696	6,5	3,7	-34,5
					50°C	285	600	6,8	75	47	24	50°C	ca. 50	245	464	6,7	3,6	
8	319	768	5,8	3,7	RT	332	784	6,0	70	41	24,5	RT	ca. 45	315	768	6,2	3,6	-30,7
					60°C	301	644	6,3	83	50	29,5	50°C	ca. 45	276	532	6,4	3,6	
9	290	716	6,2	3,8	RT	298	708	6,3	79,5	44	27	RT	ca. 45	302	720	6,2	3,5	-35,8
					50°C	260	520	6,6	86	48	28,5	50°C	ca. 45	252	460	6,6	3,8	
10	395	940	5,4	3,7	RT	402	932	5,0	82	46	26,5	RT	ca. 45	408	928	5,1	3,5	-30,2
					60°C	368	776	5,4	98	56	31	50°C	ca. 45	352	656	5,4	3,7	
11	341	780	5,8	3,3	RT	298	740	6,4	65	43	25,5	RT	ca. 60	318	764	6,0	3,3	-35,4
					50°C	308	676	6,0	67	44	25	50°C	ca. 60	280	504	6,4	3,6	
12	302	752	6,3	3,4	RT	302	728	6,5	70	44	24	RT	ca. 50	308	772	6,4	3,4	-24,5
					60°C	296	680	6,5	73	45	24	50°C	ca. 50	288	568	6,6	3,4	
13	406	976	5,2	3,4	RT	426	996	4,8	69	42	21	RT	ca. 50	404	968	5,0	3,4	-31,1
					50°C	390	864	5,0	70	45	21	50°C	ca. 50	342	672	5,2	3,5	

Tabelle III

Bsp. Nr.	Lagerung 20 Tage										Lagerung nach Tagen							
	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	pH-Wert 5% in VEIV	Temp. [°C]	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	Papierstoff- entwässerung *			Temp. [°C]	Tage	Salz- Viskosität [mPa*s]	Lösungs- Viskosität [mPa*s]	FW Stb II [sec.]	pH-Wert 5% in VEIV	Viskositäts- abnahme ** [%]
									0,05% [sec.]	0,10% [sec.]	0,20% [sec.]							
14	151	912	12,3	3,4	RT	145	910	12,5	79	56	30	RT	ca. 42	134	944	14,8	3,4	
					50°C	135	854	13,0	81	56	31	50°C	ca. 42	123	732	16,8	3,6	-19,7
15	225	1380	8,1	3,3	RT	200	1260	8,9	73	48,5	26	RT	ca. 42	202	1240	10,1	3,3	
					50°C	200	1560	10,1	74	49	28	50°C	ca. 42	198	1410	13,6	3,3	26,1

FW = Flockungswert

Stb II = Stabilisator II

VEW = voll entsalztes Wasser

\* = nach Schopper Riegler

Temp. = Temperatur bei der Lagerung

RT = 25°C

\*\* = Viskositätsabnahme der Lösungsviskosität nach der Herstellung durch Lagerung

V = Vergleich

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser Polymerdispersion enthaltend Polymerisat A und wenigstens ein polymeres Dispergiermittel B, gemäß dem Monomere, die in einer wäßrigen Phase enthaltend das wasserlösliche Dispergiermittel B verteilt sind, ggf. unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation zu dem so erhaltenen wasserlöslichen und/ oder wasserquellbaren Polymerisat A eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in Mengen von 0,1 – 5 Gew.% und das Salz in Mengen bis maximal 3,0 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden, wobei die Gesamtmenge Salz und Säure maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in Mengen von 0,2 – 3,5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz in einer Menge bis maximal 2,0 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure und das Salz in einer Gesamtmenge von maximal 3,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Säure eine organische Säure und/oder eine anorganische Säure, vorzugsweise eine organische Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure und/oder Mineralsäure eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure, eine aliphatische oder aromatische Mono-, Di-, Poly-Carbonsäure und/oder eine Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure,



Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, besonders bevorzugt Zitronensäure, Adipinsäure und/oder Benzoesäure eingesetzt wird.

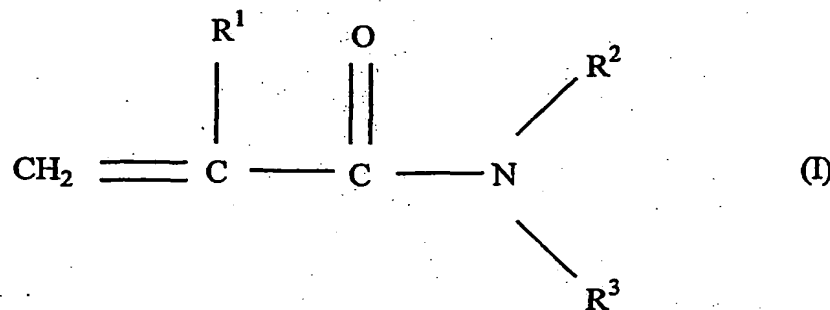
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Säure Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und/oder Phosphorsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Salz ein Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-Salz eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Salz ein Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- und/oder Magnesiumsalz eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Salz einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder einer Mineralsäure ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz ein Salz einer aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Poly-Carbonsäure, einer Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise der Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Benzoesäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Salz Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergiermittel B ein wasserlösliches Polymeres mit einem  $M_w$  von maximal

$2,0 \times 10^6$ , vorzugsweise 50 000 bis  $1,2 \times 10^6$  g/mol, ggf. gemischt mit einem polyfunktionellen Alkohol und/oder einem entsprechenden Umsetzungsprodukt mit einem Fettamin eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester, Amino-, Amido-, Imido-, tert-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B ein Cellulosederivat, Polyvinylacetat, Stärke, Stärkederivat, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyamin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und/oder deren jeweiliges Copolymerisat mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure und/oder einer (Meth)acrylsäureamid-Verbindung ist.
16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel B ein kationisches Polymerisat ist, das aus wenigstens 30 Gew.%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.%, besonders bevorzugt 100 Gew.%, kationischen Monomer aufgebaut ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Monomer ein Diallyldimethylammoniumchlorid, ein Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat oder -acrylamid mit  $C_1$ - $C_3$  in den Alkyl bzw. Alkylengruppen und protoniert oder quaterniert als Ammoniumsalz, vorzugsweise das mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalz von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder von Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, besonders bevorzugt Diallyldimethylammoniumchlorid ist.
18. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktioneller Alkohol ein Polyalkylenglykol, vorzugsweise

**Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, ein Blockpolymeres von Propylen-  
/Ethylenoxid mit einem MG von 1 500 bis 50 000, Glycerin, Ethylenglykol,  
Propylenglykol, Pentaerythrit und/oder Sorbitol eingesetzt wird.**

19. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B und der ggf. vorhandene polyfunktionelle Alkohol in Mengen von 5 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.%, eingesetzt wird.
20. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des polymeren Dispergiermittels B zu dem polyfunktionellen Alkohol 1:0,01 bis 0,5, vorzugsweise 1:0,01 bis 0,3 beträgt.
21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A ein  $M_w$  von  $> 1,0 \times 10^6$  g/mol aufweist.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A aus nichtionischen und/oder kationischen und/oder amphiphilen, ethylenisch ungesättigten, vorzugsweise wasserlöslichen Monomeren aufgebaut wird, wobei der ggf. vorhandene Anteil an wasserunlöslichen Monomeren so gewählt wird, daß die Wasserlöslichkeit bzw. Wasserquellbarkeit des Polymerisats A nicht beeinträchtigt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Monomere der allgemeinen Formel I



**in der**

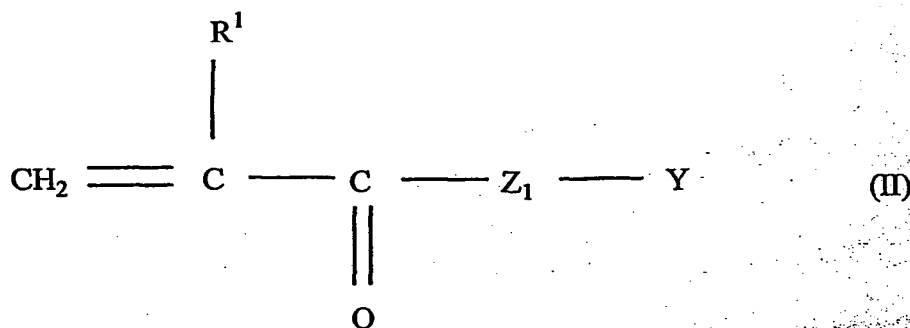
 $R^1$ 

für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und

$R^2$  und  $R^3$  ,unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für einen Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Rest mit 1 bis 5 C-Atomen

stehen,

als kationische Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

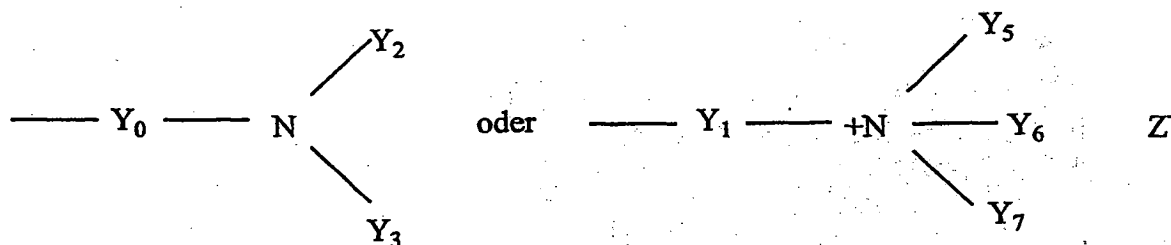


in der

$R^1$  für Wasserstoff oder einen Methylrest,

$Z_1$  für O, NH oder  $NR_4$  mit  $R_4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

$Y$  für eine der Gruppen



stehen,

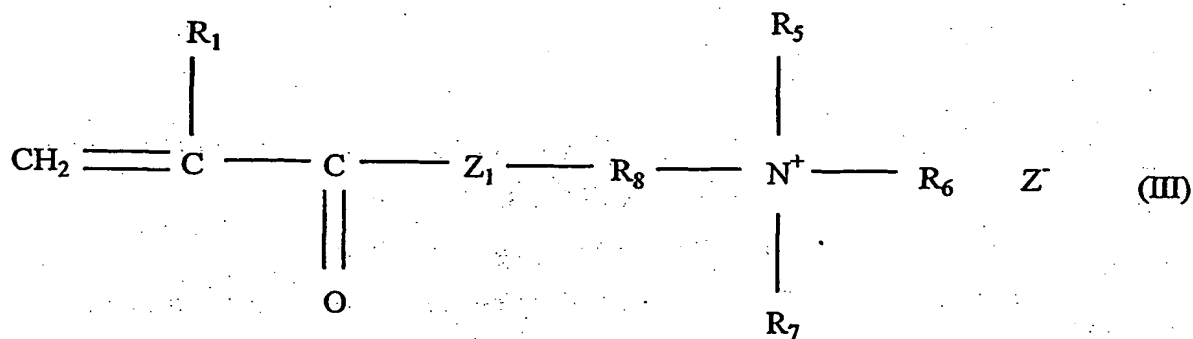
wobei

$Y_0$  und  $Y_1$  für einen gegebenenfalls durch Hydroxygruppen substituierten Alkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

$Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7$ , unabhängig voneinander, jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

$Z^-$  für Halogen, Acetat,  $SO_4CH_3^-$  stehen,

und als amphiphile Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) oder (IV)



wobei

$Z_1$  für O, NH,  $NR_4$  mit  $R_4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$R_1$  für Wasserstoff oder einen Methylrest,

$R_8$  für einen Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

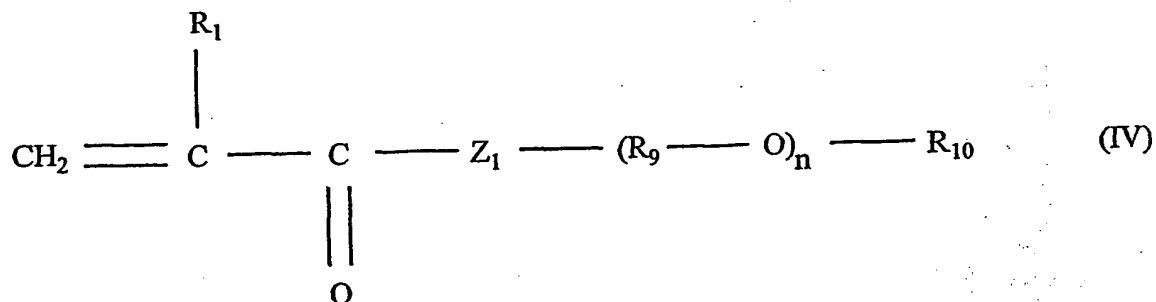
$R_5$  und  $R_6$  ,unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$R_7$  für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und

$Z^-$  für Halogen, Pseudohalogen,  $SO_4CH_3^-$  oder Acetat

stehen,

oder



wobei

- $\text{Z}_1$  für O, NH,  $\text{NR}_4$  mit  $\text{R}_4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- $\text{R}_1$  für Wasserstoff oder Methylrest,
- $\text{R}_{10}$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
- $\text{R}_9$  für einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen
- und
- $n$  für eine ganze Zahl von 1 und 50

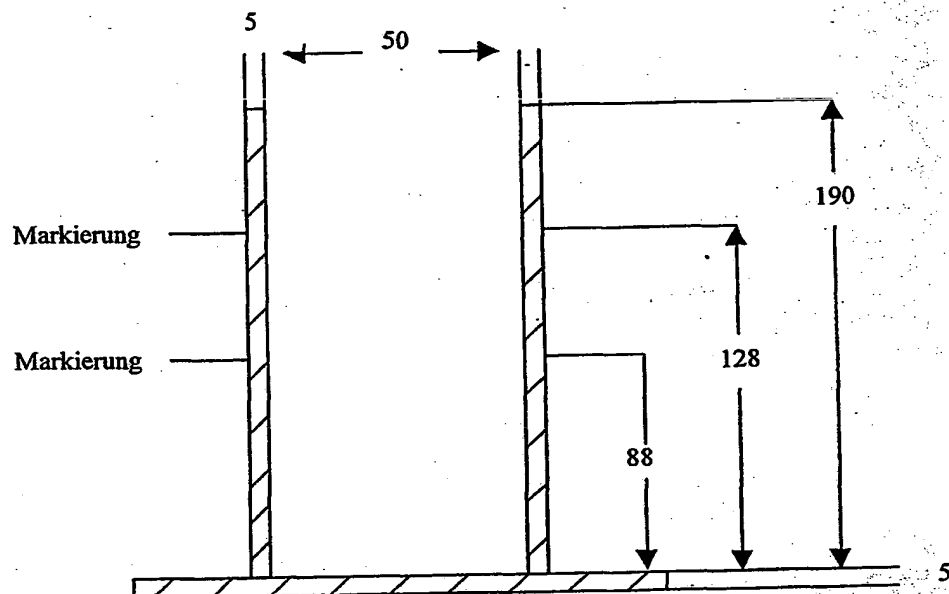
stehen,

eingesetzt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A aus 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 20 – 80 Gew.% kationischer Monomeren aufgebaut wird.
25. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A in Mengen von 5 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdispersion, vorliegt.

26. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß für die radikalische Polymerisation das Initiatorsystem kontinuierlich während des gesamten Polymerisationsverlaufs zugegeben wird.
27. Wasser-in-Wasser Polymerdispersion erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26.
28. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen, vorzugsweise bei der Wasser- und Prozeßwasser-Aufbereitung oder Abwasserreinigung, bei der Rohstoffgewinnung, vorzugsweise von Kohle, Aluminium oder Erdöl, als Hilfsmittel bei der Papierherstellung oder als Demulgator bei Trennung von Öl- und/oder Fett-haltigen Wassergemischen.
29. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Verdickungsmittel.
30. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung.
31. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Zusatz zu einem Pflanzenschutzmittel ggf. zusammen mit anderen biologisch wirksamen Stoffen.
32. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 27 als Zusatz zu einem Erosionsschutzmittel.

1/1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14062

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J3/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 31748 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;GHAFOOR MARK SIRFARAZ (GB); JOHNSON IAN MICHA) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2002

Date of mailing of the international search report

16/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/14062

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9831748	A	23-07-1998	AU 730750 B2	15-03-2001
			AU 5672298 A	07-08-1998
			AU 730638 B2	08-03-2001
			AU 5672498 A	07-08-1998
			BR 9807489 A	21-03-2000
			BR 9807496 A	21-03-2000
			EP 0953013 A1	03-11-1999
			EP 0953014 A1	03-11-1999
			WO 9831748 A1	23-07-1998
			WO 9831749 A1	23-07-1998
			JP 2001508826 T	03-07-2001
			JP 2001508827 T	03-07-2001
			NO 993371 A	08-07-1999
			NO 993408 A	09-07-1999
			TW 446713 B	21-07-2001
			US 6001920 A	14-12-1999
			US 6031037 A	29-02-2000
			ZA 9800445 A	20-01-1999
			ZA 9800446 A	20-01-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J3/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J C08F C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 31748 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;GHAF00R MARK SIRFARAZ (GB); JOHNSON IAN MICHA) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

es Aktenzeichen  
PCT/EP 01/14062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9831748	A	23-07-1998	
		AU 730750 B2	15-03-2001
		AU 5672298 A	07-08-1998
		AU 730638 B2	08-03-2001
		AU 5672498 A	07-08-1998
		BR 9807489 A	21-03-2000
		BR 9807496 A	21-03-2000
		EP 0953013 A1	03-11-1999
		EP 0953014 A1	03-11-1999
		WO 9831748 A1	23-07-1998
		WO 9831749 A1	23-07-1998
		JP 2001508826 T	03-07-2001
		JP 2001508827 T	03-07-2001
		NO 993371 A	08-07-1999
		NO 993408 A	09-07-1999
		TW 446713 B	21-07-2001
		US 6001920 A	14-12-1999
		US 6031037 A	29-02-2000
		ZA 9800445 A	20-01-1999
		ZA 9800446 A	20-01-1999